

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-147285

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B32B 15/08
B32B 15/20
B32B 27/38
B32B 31/28
C08L 63/00
C09J 5/00
H05K 1/03
H05K 3/38

(21)Application number : 10-095731

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1998

(72)Inventor : TOUZAKI EIZOU
YAMAMOTO TETSUJI

(30)Priority

Priority number : 09246358 Priority date : 11.09.1997 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF COPPER-CLAD LAMINATED SHEET

(57)Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a prepreg in good productivity by using a solventless resin compsn. capable of being infiltrated into a fiber base material without leaving air bubbles and easily polymerized by the irradiation with active energy, and to provide a copper-clad laminated sheet.

SOLUTION: A copper-clad laminated sheet is produced by coating copper foil with a photosetting and thermosetting resin compsn. consisting of an epoxy resin solid at the normal temp., an epoxy resin liquid at the normal temp., a diluent composed of a monomer capable of being reacted by light and heat and a photopolymerization initiator and placing a fiber base material on the coated surface of the copper foil and photopolymerizing the resin compsn. by the irradiation with active energy and further superposing separate copper foil on the fiber base material to integrally cure the whole under heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-147285

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl.⁶

B 3 2 B 15/08

識別記号

1 0 5

F I

B 3 2 B 15/08

1 0 5 A

S

J

15/20

27/38

15/20

27/38

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-95731

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月8日

(31) 優先権主張番号 特願平9-246358

(32) 優先日 平9(1997) 9月11日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 東崎 栄造

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 山本 哲司

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 銅張積層板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用する樹脂組成物が無溶剤系であり、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸することができ、活性エネルギー線照射により容易に重合し、生産性良くプリプレグを製造し、更に銅張積層板を提供することにある。

【解決手段】 常温で固形状態にあるエポキシ樹脂、常温で液状状態にあるエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、光及び熱により反応し得るモノマーからなる希釈剤、並びに光重合開始剤からなる光・熱硬化性樹脂組成物を銅箔に塗布した後、その銅箔の塗布面に繊維質基材を積載し、活性エネルギー線照射により該樹脂組成物を光重合させた後、更に別の銅箔を重ね合わせ、次いで加熱により一体硬化させる銅張積層板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活性エネルギー線により反応性を有する液状化合物を希釈剤として熱硬化性樹脂を溶解してなる光・熱硬化性樹脂組成物を銅箔に塗布した後、その銅箔の塗布面に繊維質基材を積載し、活性エネルギー線照射により該樹脂組成物を光重合させた後、更に別の銅箔を重ね合わせ、次いで加熱により一体的に硬化させることを特徴とする銅張積層板の製造方法。

【請求項 2】 光・熱硬化性樹脂組成物が、(イ) 常温で固形状態にあるエポキシ樹脂、(ロ) 常温で液状状態にあるエポキシ樹脂、(ハ) エポキシ樹脂硬化剤、

(ニ) 光及び熱により反応し得るモノマーからなる希釈剤、並びに(ホ) 光重合開始剤からなる請求項 1 記載の銅張積層板の製造方法。

【請求項 3】 繊維質基材が、通気度 $1 \sim 15 \text{ ml} / \text{cm}^2 / \text{秒}$ のガラス織布である請求項 1 又は 2 記載の銅張積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活性エネルギー線照射により光重合させ、更に熱により硬化する樹脂組成物を使用することにより、連続生産が可能な銅張積層板の製造方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、繊維質基材を用いてプリント回路基板を製造する場合、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂組成物を溶剤で希釈し、その樹脂組成物を繊維質基材に含浸させ、プリプレグを作成し、その後プリプレグを積層しプレス等で熱硬化する製法が一般的に知られている。また、プリプレグ作製時の経済性と低公害化のために樹脂組成物の無溶剤化が望まれており、無溶剤型液状熱硬化性樹脂組成物、または、液状の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いた製法も開発されている。従来の一般的な製法は、プリプレグの作製時に熱による乾燥・Bステージ化を行う必要があり、そのためコストが高い、生産性が悪い、Bステージ化のコントロールが難しい等の問題点を有している。また、特開平 9-85884 号公報等にも記載されているような無溶剤型液状熱硬化性樹脂組成物においても乾燥工程は省けるものの B ステージ化時のコントロールが難しいという問題点は解決されず、更に、繊維質基材への樹脂含浸が難しいため基材に多くの気泡を内在するという問題が生じる。これらの問題点を解決する方法としては、特開平 8-73565 号公報等にも記載されており、液状活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いた製法が有効であると考えられるが、活性エネルギー線硬化性樹脂として一般的なアクリル系のモノマーまたはオリゴマーを用いてプリプレグ化を行った場合は、酸素による重合阻害を受けやすく、硬化物の耐熱性、耐薬品性が劣るという欠点を有する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的とするところは、使用する樹脂組成物が実質的に無溶剤系であり、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸することができ、活性エネルギー線照射により容易に重合して、生産性良くプリプレグを製造し、更にこのプリプレグを用いた銅張積層板を提供するところにある。しかも、加熱硬化させた硬化物は、耐熱性、耐薬品性に優れている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、活性エネルギー線により反応性を有する液状化合物を希釈剤として熱硬化性樹脂を溶解してなる光・熱硬化性樹脂組成物を銅箔に塗布した後、その銅箔の塗布面に繊維質基材を積載し、活性エネルギー線照射により該樹脂組成物を光重合させた後、更に別の銅箔を重ね合わせ、次いで加熱により一体的に硬化させることを特徴とする銅張積層板の製造方法であり、好ましくは、光・熱硬化性樹脂組成物が、(イ) 常温で固形状態にあるエポキシ樹脂、(ロ) 常温で液状状態にあるエポキシ樹脂、(ハ) エポキシ樹脂硬化剤、(ニ) 光及び熱により反応し得るモノマーからなる希釈剤、並びに(ホ) 光重合開始剤からなり、更に好ましくは繊維質基材が、通気度 $1 \sim 15 \text{ ml} / \text{cm}^2 / \text{秒}$ のガラス織布である前記記載の銅張積層板の製造方法である。

【0005】 本発明の光・熱硬化性樹脂組成物に用いられる希釈剤は、活性エネルギー線により反応性を有する液状化合物であり、熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂が望ましいが、このほかポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂及びフェノール樹脂等が挙げられる。その他、本発明の樹脂組成物には必要に応じて、熱硬化性樹脂用硬化剤、硬化触媒、光重合開始剤、保存安定性のために紫外線防止剤、熱重合防止剤、可塑剤などが添加できる。また、粘度調整のためにアクリレートモノマー、メタクリレートモノマー、ビニルモノマー等を添加しても良い。

【0006】 これらの成分からなるプリプレグ用樹脂組成物は、実質的に無溶剤系でありながら、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸し、活性エネルギー線照射により容易に重合し固形化するため、低コストで生産性良くプリプレグを作製できる。繊維質基材への樹脂組成物の含浸は、樹脂組成物を銅箔に塗布した後、その面に繊維質基材を積載した時点で行われる。特に熱により乾燥・Bステージ化を行いプリプレグを作製する工程において、活性エネルギー線照射のみでプリプレグ化が可能になることについては、活性エネルギー線での反応性を有する液状化合物からなる希釈剤とを用いることによるが、この点が本発明の特徴の一つである。

【0007】 この様に調製された樹脂組成物中の活性エネルギー線による反応性を有する液状化合物は、まず溶剤として作用し、熱硬化性樹脂及びその他の成分を溶解

して繊維質基材へ含浸可能なワニス状態にしている。これに活性エネルギー線を照射して該液状化合物を重合させると、該液状化合物は高分子量化に伴い溶剤としての効果を失うと共に他の成分を分散させて固化化する。このように本発明のブリブレグ用樹脂組成物は、熱硬化反応することなく樹脂を固化化することができる。このような樹脂固定化機構が本発明の最大の特徴である。また、活性エネルギー線を照射することにより重合する液状化合物は更に熱反応性も有するものを用いると、後の熱硬化反応時に主剤のエポキシ樹脂または硬化剤と一体化反応するので、その硬化物は、更に耐熱性、耐薬品性等にも優れたものになる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる（イ）の常温で固形状のエポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、またはこれらの混合物であり、常温で固形状のものである。融点は、通常50～100℃の範囲に有れば良い。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型またはF型が使用され、特にビスフェノールA型のものが耐熱性の面で好ましい。ノボラック型エポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型やクレゾールノボラック型等が使用され、特にクレゾールノボラック型のものの使用が耐熱性の面で好ましい。

【0009】本発明に用いられる（ロ）常温で液状状態にあるエポキシ樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ系反応希釈剤、またはこれらの混合物であり、常温で液状のものである。ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型またはF型が使用され、特にビスフェノールF型のものが低粘度化の面で好ましい。

【0010】本発明に用いられる（ハ）エポキシ樹脂硬化剤としては、一般に用いられる各種硬化剤が使用できる。例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等の芳香族ジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレントリアミン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン等の脂肪族ポリアミン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール類、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物、三フッ化ホウ素のアミン錯体、ジシアンジアミドまたはその誘導体等が挙げられ、これらをエポキシアダクトしたものやマイクロカプセル化したものも使用できる。

【0011】また、本発明においては、必要に応じてエ

ポキシ樹脂の硬化促進剤を添加しても良い。硬化促進剤としては、一般に用いられる各種硬化促進剤が使用でき、例えば、トリブチルアミン、ベンジルメチルアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の第三級アミン類、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ベンジルイミダゾール等のイミダゾール類、尿素類、ホスフィン類、金属塩類等が挙げられ、これらは単独で使用しても2種以上を併用しても良い。エポキシ樹脂硬化剤量としては、硬化剤の種類によって異なるが、通常グリシジル基に対して0.1～1.0当量である。

【0012】本発明に用いられる（ニ）光及び熱での反応性を有するモノマーからなる希釈剤としては、1分子中に1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する光及び熱での反応性を有するモノマーからなる希釈剤であり、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレート、グリセロールメタクリレート、フェノキシヒドロキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、またはグリセロールジメタクリレート等である。または、1分子中に1個以上のグリシジル基を有するグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等の光重合性モノマーが挙げられこれらは単独で使用しても2種以上を併用しても良い。通常、（ニ）成分である希釈剤の量としては、

（イ）及び（ロ）成分のエポキシ樹脂合計100重量部に対して10～100重量部、好ましくは10～65重量部の割合である。

【0013】本発明に用いられる（ホ）光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類、4-フェノキシジクロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロアセトフェノジ、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類、チオキサソソ、2-クロルチオキサソソ、2-メチルチオキサソソ、2, 4-ジメチルチオキサソソなどのチオキサソソ類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノンなどのアルキルアントラキノン類等を挙げることができる。これらは単独、或いは2種以上の混合物として用いられる。この光重合開始剤の添加量は、

（ニ）光及び熱での反応性を有するモノマーに対して通常0.1～10重量%の範囲で用いられる。

【0014】本発明に用いられる繊維質基材としては、

ガラス織布、ガラス不織布等が挙げられるが、好ましくは開織処理されたガラス織布を使用する。本発明に用いられるガラス織布は、開織処理により通気度を $1 \sim 15 \text{ ml/cm}^2/\text{秒}$ としたものが樹脂組成物の含浸性の面で好ましい。通気度が $1 \text{ ml/cm}^2/\text{秒}$ より小さい場合、含浸が困難となり、また $15 \text{ ml/cm}^2/\text{秒}$ より大きい場合、基材中に気泡を残す恐れがある。なお、通気度は、JIS L 1096の6.27.1に記載されたフラジール型試験機により測定したものである。銅箔は、一般的にプリント回路板に使用されているものが使用され、その厚みは $10 \sim 70 \mu\text{m}$ 程度のものである。本発明において、多層プリント回路板の内層回路基板を製造する場合は、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度の薄い銅箔が好ましく使用される。銅箔に塗布される樹脂ワニスの厚みは、重ね合わされる繊維質基材の厚みの $0.7 \sim 1.5$ 倍が好ましい。これより厚みが小さいと樹脂量が少なく良好な銅張積層板が得られず、これより厚みが大きいと樹脂が多すぎてプリプレグ及び銅張積層板製造の段階で樹脂が流れ出し、無駄となるだけでなく、装置等を汚す恐れがある。

【0015】本発明で用いられる製造方法、即ち銅箔上に樹脂を塗布した後、その上に繊維質基材を積載し、活性エネルギー線照射により該樹脂組成物を重合させた後、更に別の銅箔を重ね合わせ、次いで加熱により一体的に硬化させる工程において銅箔上の樹脂が繊維質基材に含浸する場合、繊維質基材の下側から上側に向かって含浸していくため気泡を内在する恐れが無く均一な含浸状態を得ることができる。又、活性エネルギー線により反応性を有する化合物を重合させた後は樹脂表面がタックフリー状態となりその後の取扱いを容易にすることができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

《実施例1》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約470）100gをメタクリル酸グリシジル40gに溶解し、そこへビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）30g、硬化剤としてジシアンジアミド5g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.15gと光重合開始剤（チバガイギー製イルガキュア651）1.2gを添加し、ホモキサーにて十分攪拌してプリプレグ用樹脂組成物を調製した。次に、この樹脂組成物を $18 \mu\text{m}$ 厚の銅箔に樹脂層の厚み $60 \mu\text{m}$ 程度塗布し、 $50 \mu\text{m}$ 厚のガラス織布を重ね60秒放置し、ガラス織布に樹脂を含浸させた。その後、UVコンベア機にて 80W/cm 高圧水銀灯2本で約 2 J/cm^2 の条件で紫外線照射したのち、表面温度 100°C の熱ロールで銅箔の塗布面に別の $18 \mu\text{m}$ 厚の銅箔をラミネートした。次いで作製した両面板を 150°C 、1時間熱硬化させて積層板を得た。この積層板の評価結果を表1

に示す。

【0017】《実施例2》オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量約210）100gをメタクリル酸グリシジル50gに溶解し、そこへビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）30g、硬化剤としてジシアンジアミド8g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.15gと光重合開始剤（チバガイギー製イルガキュア651）1.5gを添加し、ホモキサーにて十分攪拌してプリプレグ用樹脂組成物を調製した。以下、実施例1と同様にして積層板を得、物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0018】《実施例3》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約470）100gをメタクリル酸グリシジル40gに溶解し、そこへビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）30g、硬化剤としてジシアンジアミド5g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.15gと光重合開始剤（チバガイギー製イルガキュア651）1.2gを添加し、ホモキサーにて十分攪拌してプリプレグ用樹脂組成物を調製した。次に、この樹脂組成物を $18 \mu\text{m}$ 厚の銅箔に樹脂層の厚み $60 \mu\text{m}$ 程度塗布し、開織して通気度を $10 \text{ ml/cm}^2/\text{秒}$ とした $50 \mu\text{m}$ 厚のガラス織布を重ね60秒放置し、ガラス織布に樹脂を含浸させた。その後、UVコンベア機にて 80W/cm 高圧水銀灯2本で約 2 J/cm^2 の条件で紫外線照射したのち、表面温度 100°C の熱ロールで樹脂表面に $18 \mu\text{m}$ の銅箔をラミネートした。次いで作製した両面板を 150°C 、1時間熱硬化させて積層板を得た。この積層板の評価結果を表1に示す。

【0019】《実施例4》オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量約210）100gをメタクリル酸グリシジル50gに溶解し、そこへビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量約180）30g、硬化剤としてジシアンジアミド8g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.15gと光重合開始剤（チバガイギー製イルガキュア651）1.5gを添加し、ホモキサーにて十分攪拌してプリプレグ用樹脂組成物を調製した。以下、開織して通気度を $5 \text{ ml/cm}^2/\text{秒}$ とした $50 \mu\text{m}$ 厚のガラス織布を用いて実施例1と同様にして積層板を得、物性の測定を行った。結果を表1に示す。

【0020】《比較例1》ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量約190）にアクリル酸を付加させて得られたエポキシアクリレート100gとメタクリル酸グリシジル20gとを混合し、そこへ硬化剤としてジシアンジアミド1.4g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.12gと光重合開始剤（チバガイギー製イルガキュア651）3.5gを添加し、ホモキサーにて十分攪拌してプリプレグ用樹脂組成物を調製した。以下、実施例1と同様にして積層板を得、物性の測定を行

った。結果を表 1 に示す。

【0021】《比較例 1》ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量約 190）にアクリル酸を付加させて得られたエポキシアクリレート 100g とメタクリル酸グリシジル 20g とを混合し、そこへ硬化剤としてジシアンジアミド 1.4g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.12g と光重合開始剤（チバガイギー製イルガキュア 651）3.5g を添加し、ホモミキサーにて十分攪拌してプリプレグ用樹脂組成物を調製した。以下、開織して通気度を $5\text{ ml/cm}^2/\text{秒}$ とした 50μ

表 1

	銅箔剥離強度 (kg/cm)	半田耐熱試験	耐薬品性試験
実施例 1	1.7	良好	良好
実施例 2	1.6	良好	良好
実施例 3	1.8	良好	良好
実施例 4	1.7	良好	良好
比較例 1	0.4	不良	白化・剥離
比較例 2	0.6	良好	良好

【0024】

【発明の効果】以上のとおり、本発明において使用する樹脂組成物は、実質的に無溶剤系でありながら、繊維質基材へ気泡を残すことなく含浸でき、光重合反応性モノマーからなる希釈剤が活性エネルギー線照射のみにより重合することにより、熱による乾燥・B ステージ化を行う工程を経ることなく容易に固形化するので、低コストで生産性良く銅張積層板を作製することができる。ま

m 厚のガラス織布を用いて実施例 3 と同様にして積層板を得、物性の測定を行った。結果を表 1 に示す。

【0022】（測定方法）

1. 銅箔剥離強度：JIS C 6481 に準じて測定した。
2. 半田耐熱試験：JIS C 6481 に準じて測定した。
3. 耐薬品性試験：10% 苛性ソーダ水溶液に常温で 24 時間浸漬。

【0023】

た、希釈剤である液状化合物が熱反応性の官能基をも有しているものを使用すれば、後の熱硬化反応時にエポキシ樹脂又はその硬化剤と一体化反応するので、活性エネルギー線にのみしか重合しない希釈剤の使用に比較して、耐熱性、耐薬品性の著しく改善された積層板が得られる。更に繊維質基材を開織し通気度を調節することにより、樹脂組成物を繊維質基材により良好に気泡を残すことなく含浸することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

B 3 2 B 31/28
C 0 8 L 63/00
C 0 9 J 5/00
H 0 5 K 1/03
3/38

6 3 0

F I

B 3 2 B 31/28
C 0 8 L 63/00
C 0 9 J 5/00
H 0 5 K 1/03
3/38

Z

6 3 0 H

E